

王成厚 编著

大洋锰结核

海洋出版社

大洋锰结核

王成厚 编著

海洋出版社

1982年·北京

内 容 简 介

全书共分八章,比较详细地介绍了锰结核研究、开发工作的现状和今后的发展趋势,锰结核的特征、区域分布特点、深层埋藏状况、和地球化学规律远景等。

本书尚对锰结核研究中的各种成因论点以及提出这些论点的科学依据进行了全面介绍,并扼要地叙述了锰结核的生长速度及其测定的方法。

书中还简要地介绍了锰结核的海上调查、实验室分析以及开采和冶炼研究的仪器设备等。

书末附有详细的参考文献。

本书可供海洋、地质、冶金等部门科技人员及大专院校师生参考。

大 洋 锰 结 核

王成厚 编著

*

海 洋 出 版 社 出 版

(北京复兴门海贸大楼)

交通部第一公路工程局印刷所印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1982年7月第一版

开本: 787×1092 1/32

字数: 200,000

统一书号: 13193·0089

1982年7月第一次印刷

印张: 8

印数: 1—1,500

定价: 1.50元

前 言

锰结核这一巨大的潜在矿产广泛分布于世界的海洋和湖泊的底部。由于其形态和成分上的特征，人们多把它叫做锰结核，也有的称之为锰团块、锰矿球或锰瘤等。它大多产于海底表层，赋存的海域主要为水深3,000米—5,000米的深海平原、海沟、海谷、海底火山和群岛附近。

此沉积矿产的特点是蕴藏量巨大，且所含的稀贵金属（Cu、Co、Ni等）又多。仅就太平洋海域而言，据梅洛（1965）和梅纳德（1964）的估计就达16,000多亿吨（ 1.656×10^{12} 吨），约含有Mn 2,000亿吨、Cu 50亿吨、Ni 90亿吨、Co 30亿吨。它相当于陆地矿山中储有Cu的50倍、Mn的200倍、Ni的600倍、Co的3,000倍（岡本巖，1973）。如果考虑其它大洋的锰结核储量和各个大洋中锰结核还在继续增长，那么说它是“用之不竭的资源”，看来并不太过分。

当然，由于这类矿产赋存的水域一般很深，覆盖着巨厚的水层，从而限制了人们尽早地利用。但进入七十年代以后，随着科学技术的不断提高，这一巨大宝库将逐渐被人们打开，从而迎来锰结核广泛服务于人类的时代。最近，即1978年3月28日和5月1日，分别以泵式吸引和气举吸引两种方式从5,000多米深处的太平洋海底成功地采得锰结核的消息，就是这个时代即将到来的信号。

锰结核是由英国科学考察团于1873年2月在加那利群岛西南300公里处首次发现的。直到第二次世界大战后才进入了锰结核研究的发展时期，这一时期的特点是以基础调查研

究工作为开端的；到六十年代前后，一些海洋国家公、私企业开始探索独自开发的道路；而至七十年代又出现了国际资本集团联合开发的趋势。如海洋矿业协会、海洋经营公团、深海矿业协会以及大洋采矿公司等都是一些资本主义国家的企业联合起来从事锰结核研究开发的国际财团。

结核的特征和矿物学的研究关系到抽取分离金属的过程，与结核冶炼工作等实际问题亦有联系。在结核的特征学方面，首先按特征对锰结核进行分类的工作有所进展；迈尔（1973）、迈伦（1974）以及盛谷等人相继提出（1977）按形态学参数的分类方式，逐步代替了按结核外形的自然分类方式。在矿物学的研究中，揭示了一些锰矿物、铁矿物和其它附属矿物相，如钡镁锰矿、伯奈斯石、 δ - MnO_2 、针铁矿等。最近，楚赫罗夫等人（1979）发现了新的矿物相，使矿物学研究取得了新的进展。但还存在一些问题，如矿物相的命名问题，隐晶质矿物和非晶形准矿物之间的界限问题。

影响结核分布和富集的因素很多，其中最重要而且得到大家一致公认的因素是沉积速度及核心物质的分布。此外尚有，如铁锰氧化物聚集的有效时间，沉积物类型乃至海底流、海底地形等因素。这些因素综合影响的结果使太平洋成为得天独厚的锰结核富集盆地。就现有的资料看，大西洋和印度洋的富集情况比太平洋要差得多，这可能与前两个大洋本身的地质地理特点有很大关系。海上装备是锰结核调查研究工作取得成果的关键，向覆盖于数千米水层下的海底探宝，没有现代化的光、声、电设备相配合是难以想象的。因此，如取样的抓泥斗、拖网庖斗、取样管、深海照相、海底电视、精密深度测定仪、重力仪、地震仪、磁力仪以及定位

仪等仪器设备在锰结核调查工作中都起了很大的作用。目前,各国正在研制高效能的调查设备,诸如高速电视系统、深海潜艇、特殊的声纳装置、综合性深海调查系统 DSS-25 以及海底矿物的现场分析装置等,相信这些设备在未来的海上调查中必将发挥更大的作用。锰结核不仅赋存于沉积物的表层,而且也出现在沉积层的深处。据格拉斯拜(1978)报导,在 DSDP (深海钻探计划) 162 孔 Leg16 中 131 米的深度上所得到的一个锰结核,经证实是在原处形成的。

锰结核的化学成分和锰结核的赋存一样,在各个地区都是不均一的,但它们都有着区域分布的明显规律性, Mn 和 Fe 的区域分布一般呈现逆的相关关系, Cu、Ni 和 Mn 的正相关关系大多表现得比较明显,而 Fe 和 Co 的关系就比较模糊。Co 在某些方面类似于 Fe,而在另一些方面又接近于 Mn,因此某些学者对 Fe 和 Co 之间的关系的看法是有争论的。在锰结核化学成分区域变异性(不均一性)的基础上,梅洛(1965,1977)和克罗南(1972 b)对太平洋锰结核化学成分所做的区域特性划分,给人们指明了一幅明显的结核成分分区图案。太平洋赤道以北从北纬 $6^{\circ}30'$ 到 20° 之间,西经 110° 到 180° 的一片放射虫软泥的沉积地带是举世公认的结核富集高密度和 Ni、Cu 高品位结核的赋存区。各国调查资料证实,这是一个有希望的结核矿区。但即使在这个优厚的天然富源区域,仍有结核的赋存密度与品位之间的矛盾。经梅纳德和富雷泽(1978)、水野和盛谷(1978)所报导的资料证实,结核的赋存密度和品位间有逆的相关关系。因此,这些资料对锰结核资源估计过高的倾向是一个有力的警告。锰结核的成分和沉积环境的关系是很重要的,每一种沉积环境包含着不同的影响结核的因素。因此,

不同环境里的结核有显著不同的化学成分，如大洋海山结核成分的特点是高 Co 含量、深海结核中高的 Cu、Ni 含量、大陆边缘结核的 Mn/Fe 比值很高、浅水边缘海和湖相结核的 Cu、Co 和 Ni 含量极低等。所以，克罗南（1977）、普雷斯和卡尔法特（1970）都尝试过根据沉积环境来分类锰结核。

从锰结核被发现以来，人们一直围绕着形成结核的物质来源、搬运方式和生长机制等方面来探讨锰结核的成因问题，计有生物成因观点、火山过程学说、自生沉积、陆源学说等。总的来看，目前只是利用有限的区域，通过有限的手段进行研究，提出的理论各有其一定的局限性，有待于进一步加强工作。

最近，在锰结核采矿系统上，如前面已经提到的两种采矿方式已经试验成功，今后需要深入研究建立更为经济的开采体制。

作为锰结核开发利用研究最后一环的冶炼技术，各国正在大力进行研究。由于锰结核中结合状态的特殊性，使得共存金属的分离极其困难。一般来讲，湿式磁选和静电磁选之类的物理方法是不适用的，而浸出分离的化学方法，如各种酸浸出法、氨浸出法，以及浸出后金属的分离等尚待进一步完善。

总之，研究大洋锰结核不仅有着日益增长的经济意义，而且通过对其结构、成分、分布及成因等方面的研究对于弄清大洋沉积形成过程和沉积成矿的一般规律也有很大的理论意义。

本书编写的目的是为锰结核调查、研究以及学校教学提供参考资料。限于笔者水平，错误和不妥之处，恳请读者批评指正。本稿承蒙业治铮教授审阅和指导，谨致深切谢意。

目 录

第一章 锰结核的调查史和发展现状	(1)
一、锰结核的发现.....	(1)
二、锰结核调查研究的发展时期.....	(2)
(一) 基础研究的进展	(2)
(二) 国际开发活动	(5)
1、美国.....	(5)
2、日本.....	(8)
3、西德.....	(11)
4、从事大洋锰结核研究开发的其他国家	(13)
(三) 组成国际开发集团	(14)
第二章 锰结核的特征和分类	(20)
一、外部特征.....	(20)
二、结核的内部特征.....	(21)
(一) 结核的核.....	(21)
(二) 结核的矿物外壳	(22)
三、锰结核的分类.....	(24)
四、与锰结核特征有关的化学问题.....	(27)
第三章 锰结核的矿物学	(29)
一、锰结核的矿物学研究方法.....	(30)
(一) 矿物显微镜.....	(30)
(二) 电子显微镜.....	(31)
(三) X光衍射	(32)
(四) 吸附等温线测定	(33)
(五) 穆斯鲍尔光谱测量	(34)
(六) 其他方法.....	(34)

二、存在于锰结核中的矿物.....	(37)
(一) 锰矿物.....	(37)
(二) 锰结核中的铁矿物	(42)
(三) 附带矿物.....	(43)
三、锰结核的构成矿物和沉积环境.....	(48)
(一) 大洋环境锰结核的构成矿物	(48)
(二) 浅水边缘海和湖相结核的构成矿物	(50)
1、浅水边缘海结核的构成矿物	(50)
2、关于湖相铁锰结核的矿物学问题.....	(51)
四、与锰结核的主要构成矿物有关的化学问题...	(52)
第四章 锰结核的分布和富集.....	(58)
一、锰结核的海上调查手段.....	(58)
(一) 深海照相机.....	(59)
(二) 深海电视系统	(61)
(三) 海底取样器.....	(62)
1、抓泥斗取样器.....	(62)
2、铲式取样器	(64)
3、无缆取样器(自由降落式取样器)	(64)
(四) 海底取样的其他器械	(65)
1、取样管.....	(65)
2、斗斗拖网	(66)
(五) 现场连续探测装置	(66)
1、深海底矿物(包括锰结核)的现场分析装置.....	(66)
2、3.5千赫精密深度记录仪(海底浅层剖面仪).....	(67)
3、其他仪器	(68)
二、锰结核的区域分布.....	(70)

(一) 一些影响因素	(70)
1、包裹沉积物的聚集速度(沉积速度)	(70)
2、核心物质	(70)
3、铁锰氧化物聚集的有效时间	(71)
4、沉积物类型	(71)
5、局部影响因素	(73)
(二) 锰结核的区域表层分布	(74)
1、太平洋	(75)
(1) 北太平洋	(75)
(2) 南太平洋	(79)
2、大西洋和印度洋	(81)
(1) 北大西洋	(83)
(2) 南大西洋	(84)
(3) 印度洋	(85)
3、浅水边缘海和湖相结核的分布	(86)
(1) 浅水边缘海相锰结核的分布	(86)
(2) 湖相锰结核的分布	(87)
4、世界海底表层沉积物和锰结核分布新图	(88)
(三) 表层以下沉积层中锰结核的产出	(89)
(四) 锰结核的富集密度和储量	(94)
1、几种估测密度方法的评价	(94)
2、海底锰结核富集密度的估计	(95)
3、太平洋结核的富集密度和储量估计	(96)
4、太平洋赤道北部富集带某些区域的富集情况	(99)
第五章 锰结核的地球化学	(102)
一、锰结核的地球化学研究方法	(102)

(一) 化学常规分析	(102)
(二) 荧光分析技术	(103)
(三) 原子吸收光谱法	(104)
(四) 电子微探针法	(106)
(五) 中子活化法	(107)
(六) 其他方法	(107)
二、锰结核的化学成分	(108)
三、锰结核化学成分区域变化的规律性	(110)
(一) 太平洋锰结核化学成分的区域变化规律性	(110)
1、锰和铁	(110)
2、镍、铜、钴	(113)
3、太平洋锰结核化学成分的区域特性划分	(118)
4、太平洋锰结核的金属品位和赋存密度的关系	(122)
5、太平洋结核的金属储量与远景矿区	(124)
(二) 大西洋和印度洋锰结核化学成分的区域变化	(129)
1、大西洋锰结核的区域变化	(129)
2、印度洋结核化学成分的区域变化	(134)
(三) 三大洋锰结核一些化学成分的比较	(135)
四、锰结核的化学成分与沉积环境	(136)
(一) 大洋的各种沉积环境中结核的化学成分	(137)
1、大洋海山结核的化学成分	(137)
2、海底高原结核的化学成分	(140)
3、活动洋中脊结核的化学成分	(141)
4、不活动洋脊结核的化学成分	(144)
5、边缘海山和沙滩结核的化学成分	(144)
6、大陆边缘结核的化学成分	(145)

7、深海结核的化学成分	(146)
(二) 浅水边缘海和湖相结核的化学成分	(150)
1、浅水边缘海结核的化学成分	(150)
2、湖相结核的化学成分	(154)
五、锰结核化学成分的变异性	(156)
(一) 化学成分变异性的存在	(156)
(二) 影响化学成分变异性的因素	(158)
第六章 锰结核的成因	(163)
一、锰结核形成的三个基本问题	(163)
(一) 构成锰结核的元素供给源	(163)
1、大陆或岛弧上岩石的风化	(163)
2、海底火山、海底风化和水热溶液等供给	(163)
3、海水	(167)
4、间隙水	(169)
5、宇宙尘等外空物质	(170)
(二) 搬运至沉积地点的方式	(171)
(三) 锰结核的生长机制	(173)
1、自生化学沉积	(173)
(1) 接触氧化和沉淀	(173)
(2) 吸附和催化氧化	(174)
(3) 胶体凝结和沉积	(175)
2、生物成因	(176)
3、火山过程	(179)
(四) 结尾	(181)
二、锰结核的生长速度	(182)
(一) 放射性测定法	(182)

(二) 测定核的年龄法	(184)
(三) 生物地层学方法	(188)
第七章 锰结核的开采	(190)
一、采掘法的发展史	(190)
二、对采掘要考虑的因素	(192)
三、开采和处理锰结核的经济考虑	(194)
四、开采方法	(196)
(一) 连续斗链系统 (CLB)	(197)
(二) 泵式吸引方式和气举吸引方式	(197)
1、方法实验经过	(197)
2、采矿系统概要	(199)
五、连续采矿法与CLB方式的比较	(200)
第八章 锰结核的冶炼	(202)
一、国际上冶炼结核工作的一般情况	(202)
二、锰结核的某些特性及其中元素的结合方式	(203)
三、锰结核的冶炼方法	(205)
(一) 浸出过程	(205)
1、一些浸出剂的浸出结果比较	(205)
2、酸浸出	(207)
3、较高温度的酸浸出	(212)
4、用还原酸浸出	(212)
5、氨浸出	(214)
(二) 高温萃取过程	(218)
1、熔融	(218)
2、氯化方法	(218)
(三) 从浸出液中分离金属	(221)

第一章 锰结核的调查史和发展现状

一、锰结核的发现

早在2,000年以前,在瑞典的采矿史上就有人利用“沼铁矿”和“湖铁矿”,也就是湖底锰结核(劳曼Naumann, 1922),以后还有“散弹砾石”(理查特 Liechhardt, 1847)和苟姆贝尔(Gümbell, 1861)关于“下侏罗纪结核”等记述。

海底锰结核首次是由英国“挑战者”号考察船于1872—1876年航行三大洋期间发现的,它是1873年2月18日在加那利群岛西南约300公里处采得的。这个发现使人们大为惊奇,引起了浓厚的学术兴趣。汤姆逊(Thomson, 1873)首次描述它们为“约一英寸长的特殊黑色卵形体”,他还认为这类沉积矿物是化石,以后经过化学分析才确知它主要是由锰组成的。默里和雷纳德(Murray and Renard, 1891)根据“挑战者”号的考察资料第一次发表了有关锰结核的产状、形态和成分等方面的报导。紧接着“挑战者”号之后,“信天翁”号考察船于1899—1900年和1904—1905年期间对太平洋结核进行更广泛的取样。阿迦西斯(Agassiz, 1902)根据这些资料确认太平洋东南部结核分布广泛,他还绘制了结核分布图。在这一期间对锰结核的调查研究主要是学术性的。当时,由于发现锰结核的水域较深(4,000—5,000米),

亦因陆上的高品位矿石足够利用以及技术条件所限，使人们尚未把它视为一种潜在的矿产资源。此后的50年中，虽有《法尔迪维亚》考察团的调查（程，Chun，1908）、“信天翁”号考察船的调查（默里和李Lee，1909）、约翰默里考察团于1933—1937年期间的调查（威斯门 Wiseman，1937）、勒维尔（Revelle，1944）在1928—1929年期间所进行的调查以及彼特森（Petterson，1943，1945）对结核中镭含量测定结果和结核形成机制问题所做的评论，但总的来说，那只是停留在一般性的调查和学术上的研究阶段，进展是不大的。

二、锰结核调查研究的发展时期

第二次世界大战后随着海洋地质研究的蓬勃兴起，锰结核的调查研究工作进入了一个新的发展时期，这主要有以下三个方面：

（一）基础研究的进展

1948年美国斯克里普斯海洋研究所在进行海底山脉地质考察时，在水深小于1,000米的海底也发现了大量的结核和铁锰氧化壳，从而扩大了人们探查锰结核富集区的海域。瑞典深海调查队于1947—1948年进行广泛的深海沉积物取芯，参加调查工作的伯里特和洛茨希（Berritt and Rotschi，1956）报导了太平洋中部和西部赤道地区锰结核的分布情况。狄茨（Dietz，1955）进行了东北太平洋海底山附近的结核调查，得到大量有关锰结核和锰壳方面的资料。狄茨（1955）和霍恩等（Horn et al., 1972 a, c）认为，特别是在美国西部岸外，位于北纬 $6^{\circ}30'$ 和 20° 之间的东西向条带是

结核的高富集区。梅纳德和希佩克 (Menard and Shippek, 1958) 通过“达乌维特”号考察船在太平洋东南部进行了结核的调查, 发现这个区域广泛富集有锰结核。他们根据这个区域的结核赋存量推定了整个太平洋的储量为 10^{18} 克 (梅纳德和希佩克, 1958; 希佩克, 1960)。梅纳德等人还根据取样管的沉积取样、底部采掘和摄影, 得出该盆地范围内约有四分之一到二分之一的洋底面积被锰结核所覆盖的结论。苏联科学院海洋研究所于1957—1961年期间通过“勇士”号的调查弄清了太平洋北部及中部结核的富集情况, 斯科尔尼亚科娃和安德鲁申科 (Скорнякова и Андрущенко, 1970) 根据国内外现有的资料编制了太平洋底部表面各不同区域中结核的富集及分布新图。

在锰结核地球化学的研究方面, 这一时期也活跃起来, 戈德堡 (Goldberg, 1954) 通过对结核化学成分的研究指出, 太平洋锰结核中的Co、Cu、Ni含量比火成岩及近代沉积岩中的高得多, 他认为痕量元素结合到结核中是由于锰和铁的氧化物胶体从海水中吸附了这些元素的缘故, 铁的氧化物还可促使海水中 Mn^{++} 氧化到四价化合物而沉淀下来 (戈德堡和阿伦尼乌斯Arrhenius, 1958)。梅洛 (Mero, 1962, 1965) 根据110个测站上样品的分析结果, 说明了太平洋结核化学成分的区域变异性, 并按这种变异性的规律来划分洋底。威利斯和阿伦斯 (Willis and Ahrens, 1962) 通过对三大洋结核化学成分的研究, 查明了Ni和Cu之间的密切关系以及Fe和Co之间的联系。斯科尔尼亚科娃和安德鲁申科 (1970) 也进行了化学成分的研究, 他们论述了Mn、Fe和微量元素的区域分布特点以及它们在结核和周围沉积物中的关系。

在矿物成分的研究上,巴瑟和格鲁特等 (Buser and Grutter, 1956; Buser, 1959) 发现,组成结核的各种矿物中有蛋白石、重晶石、金红石、锐钛矿(八面石),针铁矿、绿高岭石等等以及当时还很少研究的 δ - MnO_2 矿。臼井 朗等 (臼井 朗、武内寿久禰、正路徹也A.Usui,S.Takenouchi and T,Shoji,1978; 臼井 朗,1976; 竹田英夫,1973) 深入研究了结核的矿物组成,并把结核的矿物组成和化学成分联系起来。

锰结核成因问题上的讨论是这一阶段基础研究工作的又一重要趋势,如格雷姆 (Graham, 1959)、格雷姆和 苛 柏 Cooper (1959)、爱尔利希 (Ehrlich, 1963, 1972, 1975)、格林斯内特 (Greenslate, 1974)、原田和西田 (Harada and Nishida, 1975b, 1976b)、原田 (Harada, 1977a) 等人的生物成因见解,戈德堡和阿伦尼乌斯 (1958)、朋斯 和 布朗 (Burns and Brown, 1972)、克雷勒尔和巴尔勒斯 (Crennar and Barnes, 1974)、野原 (Nohara, 1976b) 等人的自生沉积理论,波拉蒂和纳如杜 (Bonatti and Nayudu, 1965) 等人的火山过程学说等等都相继提出来。在探讨成因理论的同时,锰结核成长速度的研究也引起了人们的兴趣,在这方面有彼特森 (1943, 1955) 用 ^{226}Ra 测定法,戈德堡和阿伦尼乌斯 (1958) 用铈-钍法,苏麦牙茹鲁 (Somajulu, 1967) 用 ^{10}Be 活度分析法,巴尔勒斯和狄木德 (Dymond, 1967) 用 K-Ar 法等等来测定锰结核的成长速度,从而促进了锰结核成因理论的发展。